

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (II, III) С ФЕНАНТРОЛИНОМ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Н.А. Никитина, Е.А. Решетняк, Н.А. Гавриленко*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

*Томский политехнический университет

E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

Для методики визуально-тестового определения железа (II, III) с использованием полиметакрилатной матрицы, модифицированной 1,10-фенантролином, оценены значения нижней границы определяемых концентраций и предела обнаружения. Предложенная химическая тест-система характеризуется узкой областью ненадежной реакции, значение ее относительной ширины составило 0,1. Тест-реакция, протекающая в полиметакрилатной матрице, является устойчивой по отношению к внешним воздействиям.

Визуальные тест-методы широко используются в экологической, промышленной, клинической, криминалистической сферах, и обеспечивают возможность простого и недорогого качественного, полуколичественного или количественного анализа [1]. Наиболее актуальным в настоящее время является исследование общих характеристик тест-систем: дефиниции, достоинства тестов, их химические основы, изготовление и особенности технических средств, методология использования.

Для определения ионов железа известны тест-системы на основе реагентных индикаторных бумаж с нековалентно закрепленными фенилфлуороном [2] и осадками гексацианоферратов (II, III) [3]. В публикациях [4, 5] описаны индикаторные трубки для экспрессного определения железа в водах на основе ксерогелей, модифицированных ксиленовым оранжевым [4] и хромазуолом С [5]. В работах [6, 7] исследована возможность использования 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина, нековалентно иммобилизованных на силикагелях для линейно-колористического [6], сорбционно-спектрофотометрического и визуально-тестового [7] определения железа (II, III).

Нами получены чувствительные оптические элементы на основе прозрачной полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами для определения различных веществ в растворах. В основе предлагаемого подхода находится иммобилизация аналитических реагентов в полиметакрилатную матрицу с сохранением ее прозрачности и химико-аналитических свойств реагентов. Разработанные оптические чувствительные элементы могут быть использованы при определении веществ методом твердофазной спектрофотометрии или в качестве готовой аналитической формы для визуально-тестового определения [8–10]. Вопросам метрологии качественного и полуколичественного визуального тестового анализа посвящен ряд работ [11–16], где сформулированы алгоритмы экспериментальной оценки нижней границы определяемых концентраций и предела обнаружения $c_{\min}$ для визуальных тест-систем; предложено характеризовать качество тест-системы значением относи-

тельной ширины области ненадежной реакции (отношением разности верхней и нижней границ к значению нижней границы концентраций области ненадежной реакции).

Целью данной работы стало определение метрологических характеристик визуально-тестового определения железа (II, III) с использованием 1,10-фенантролина, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу.

Экспериментальная часть

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной $0,60 \pm 0,04$ мм получали радикальной блочной полимеризацией при температуре 70°C в течение 3 ч по методике [17]. Из исходной пластины вырезали пластины меньшего размера.

Стандартный раствор с содержанием 1 мг/мл Fe (III) готовили растворением точной навески железосамонийных квасцов в растворах серной кислоты согласно методике ГОСТ 4212-76. Рабочие растворы Fe (III) с меньшими концентрациями получали разбавлением исходного раствора в день работы. Рабочий раствор соли железа (III) стандартизовали по методике [18] в начале каждого рабочего дня. Для проведения экспериментов использовали реактивы квалификации «ч.д.а.».

0,5 %-ный водный раствор 1,10-фенантролина и 10 %-ный раствор аскорбиновой кислоты готовили растворением точной навески реагента. Иммобилизацию 1,10-фенантролина осуществляли выдерживанием полиметакрилатной матрицы в растворе в течение 5 мин. Для получения аналитического сигнала полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в 50,0 мл раствора Fe (III) различной концентрации с pH 5,0 совместно с 1,0 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты для восстановления Fe (III) до Fe (II) и перемешивали в течение 5 мин. Затем растворы сливали, пластинки подсушивали между листами фильтровальной бумаги. При этом полиметакрилатная матрица окрашивалась в оранжевый цвет, интенсивность окраски которой зависит от концентрации ионов железа в растворе.

Оценка предела обнаружения

Оценивание предела обнаружения визуального метода проводили с использованием алгоритма выявления области ненадежной реакции [10, 11]. Для этого готовили аналитическую шкалу из полиметакрилатных пластин с нанесенным фенантролином, обработанных растворами железа с последовательно снижаемой концентрацией. Диапазон концентраций ионов железа, в котором переход окраски чувствительной матрицы не давал возможности однозначного заключения о протекании реакции комплексообразования железа с фенантролином принимали за область ненадежной реакции.

Затем, область ненадежной реакции разбили на 6 уровней концентраций (c_k) с шагом $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л, при котором минимальная разность между уровнями изменения концентрации железа (Δc) была больше утроенной абсолютной погрешности приготовления растворов [12].

Для каждой исследуемой концентрации c_k получили выборку № 1, состоящую из $N=60$ результатов четырех серий наблюдений, и вычислили частоту обнаружения положительного визуального определения $P(c_k)$ в каждой серии; частоты усреднили, рассчитали стандартное отклонение для частот обнаружения и проверяли соответствие эмпирических распределений функциям нормального, логнормального, экспоненциального распределений и распределению Вейбулла.

Таблица 1. Результаты расчёта критериев для описания эмпирического распределения ($\chi^2_{f=4}=9,488$, $\lambda_{f=4}=0,624$, где f – степень свободы)

Распределение	Параметры	Выборка $N=60$	Выборка 2 $N=105$
Нормальное	χ^2	6,281	1,356
	λ	0,433	0,192
	$\bar{A}$	-1,315	-0,270
	γ	-0,782	-1,268
	$c_{\min}$	0,0556	0,0572
Вейбулла	χ^2	3,960	1,048
	λ	0,377	0,169
	$\bar{A}$	-2,29	-0,811
	γ	-0,141	-1,196
	$c_{\min}$	0,0557	0,0569
Экспоненциальное	χ^2	37,626	6,617
	λ	0,473	0,508
	$\bar{A}$	-0,577	0,025
	γ	-1,139	-0,222
	$c_{\min}$	0,0598	0,0584
Логнормальное	χ^2	6,152	1,269
	λ	0,428	0,181
	$\bar{A}$	-1,309	-0,401
	γ	-0,758	-1,219
	$c_{\min}$	0,0554	0,0568

Согласие экспериментальной зависимости частот обнаружения с теоретическими распределениями проверяли, используя статистические критерии Колмогорова-Смирнова, χ^2 , максимального правдоподобия λ и коэффициенты асимметрии $\bar{A}$ и эксцесса γ для нормального типа распределения. В

итоге было выбрано распределение Вейбулла, поскольку данный тип распределения характеризуется минимальным разбросом данных и сужает величину коридора неопределенности для обнаружения аналитической реакции. Данные статистической обработки и минимальной определяемой концентрации ($c_{\min}$) представлены в табл. 1.

Наличие второй выборки связано с необходимостью подтверждения полученных результатов и достаточности объема экспериментального материала. Для выбранного распределения значения пределов обнаружения зарегистрированы на уровне разности задаваемых концентраций Δc , поэтому за окончательную оценку предела обнаружения принимали значение 0,057 мг/л, полученное от объединенной выборки.

Оценка нижней границы определяемых концентраций

В качестве ориентировочного значения нижней границы определяемой концентрации (c_n) приняли концентрацию железа, достоверно обнаруживаемую при любом способе визуального определения полноты протекания аналитической реакции – 0,06 мг/л. Вблизи этого значения создали новую аналитическую цветовую шкалу, на которой каждая последующая концентрация отличалась от предыдущей вдвое. Визуальное оценивание протекания аналитической реакции в этом случае требовало больше времени (до 3 мин) и предполагало три варианта ответа: исследуемый раствор имеет концентрацию, соответствующую верхнему, нижнему или среднему значению диапазона концентраций на шкале. По результатам наблюдений вычислили значение стандартного отклонения s_c , а утроенное стандартное отклонение $3s_c$ принимали за окончательную оценку нижней границы определяемых концентраций c_n , табл. 2.

Таблица 2. Результаты оценки нижней границы определяемых концентраций (при $N=20$)

Концентрация железа, мг/л	$10,0 \cdot 10^{-2}$		
Возможные варианты ответов	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$12,0 \cdot 10^{-2}$
Количество положительных ответов наблюдателей	3	14	3
S_c , мг/л	$1,97 \cdot 10^{-2}$		
c_n , мг/л	$5,92 \cdot 10^{-2}$		

Выводы

Предложенная тест-система обладает узкой областью ненадежной реакции, значение ее относительной ширины области составило 0,1. Экспериментальные зависимости частот обнаружения ионов железа с использованием полиметакрилатной матрицы в области ненадежной реакции наиболее корректно описывает функция распределения Вейбулла. Предел визуального обнаружения железа (II, III) данного метода равен 0,057 мг/л, нижняя граница определяемых концентраций – 0,059 мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2006. — 302 с.
2. Панталер Р.П., Тимченко А.К., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Экспрессное полуколичественное определение железа в питьевой воде с помощью индикаторной бумаги // Журнал аналитической химии. — 1997. — Т. 52. — № 4. — С. 384–386.
3. Амелин В.Г. Тест-определение железа (II, III) с использованием индикаторных бумаг // Журнал аналитической химии. — 1999. — Т. 54. — № 9. — С. 991–993.
4. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В., Пуганова Е.А., Золотов Ю.А. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III) в растворах // Журнал аналитической химии. — 2000. — Т. 55. — № 5. — С. 539–545.
5. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. Индикаторные трубки для экспрессного определения железа в водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2003. — Т. 69. — № 7. — С. 3–6.
6. Максимова И.М., Кухто А.А., Моросанова Е.И., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Линейно-колористическое определение кобальта (II) и железа (III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на гидрофобных носителях // Журнал аналитической химии. — 1994. — Т. 49. — № 7. — С. 695–699.
7. Zaporozhets O., Gawer O., Sukhan V. Determination of Fe(II), Cu(II) and Ag(I) by using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline // Talanta. — 1998. — V. 46. — № 6. — P. 1387–1394.
8. Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М., Джиганская О.В. Оптический сенсор для определения аскорбиновой кислоты // Журнал аналитической химии. — 2004. — Т. 59. — № 9. — С. 967–970.
9. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Мокроусов Г.М. Чувствительный оптический элемент на Hg (II) // Журнал аналитической химии. — 2007. — Т. 62. — № 9. — С. 923–926.
10. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием полиметакрилатной матрицы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2008. — Т. 74. — № 1. — С. 6–8.
11. EURACHEM/CITAC Guide: The expression of uncertainty in qualitative testing. QAWG/03/06. 2003. — 20 p.
12. Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа вод / Под ред. М.С. Кравченко, В.Ф. Осыки. — М.: Постоянная комиссия СЭВ по сотрудничеству в области охраны окружающей среды, 1990. — 120 с.
13. Бланк А.Б. Метрологические аспекты аналитического контроля состава материалов // Журнал аналитической химии. — 1997. — Т. 52. — № 7. — С. 800–807.
14. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В. М. О достоверной оценки метрологических характеристик тестового анализа // Вестник Харьковского национального университета. — 2003. — Т. 596. — № 10 (33). — С. 90–98.
15. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики // Журнал аналитической химии. — 2004. — Т. 59. — № 10. — С. 1101–1108.
16. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тестовом анализе. Влияющие факторы. // Журнал аналитической химии. — 2005. — Т. 60. — № 10. — С. 1102–1109.
17. Пат. 2272284 РФ. МПК⁷ G01N 31/22. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов. Заявлено 18.08.2004; Опубл. 20.03.2006, Бюл. № 8. — 8 с.
18. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. — М.: Мир, 1975. — 536 с.

Поступила 03.04.2008 г.